

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-93805

(P 2002-93805 A)

(43) 公開日 平成14年3月29日 (2002.3.29)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

H01L 21/316

識別記号

F I

マークコード (参考)

C23C 16/42

H01L 21/31  
21/768

H01L 21/316

X 4K030

M 5F033

C23C 16/42

5F045

H01L 21/31

C 5F058

21/90

M

審査請求 有 請求項の数13 O L (全18頁)

(21) 出願番号

特願2001-873 (P 2001-873)

(22) 出願日

平成13年1月5日 (2001.1.5)

(31) 優先権主張番号

特願2000-211460 (P 2000-211460)

(32) 優先日

平成12年7月12日 (2000.7.12)

(33) 優先権主張国

日本 (JP)

(71) 出願人 390002761

キヤノン販売株式会社

東京都港区三田3丁目11番28号

(71) 出願人 391007873

株式会社半導体プロセス研究所

東京都港区港南2-13-29

(72) 発明者 塩谷 喜美

東京都港区港南2-13-29 株式会社半導  
体プロセス研究所内

(74) 代理人 100091672

弁理士 岡本 啓三

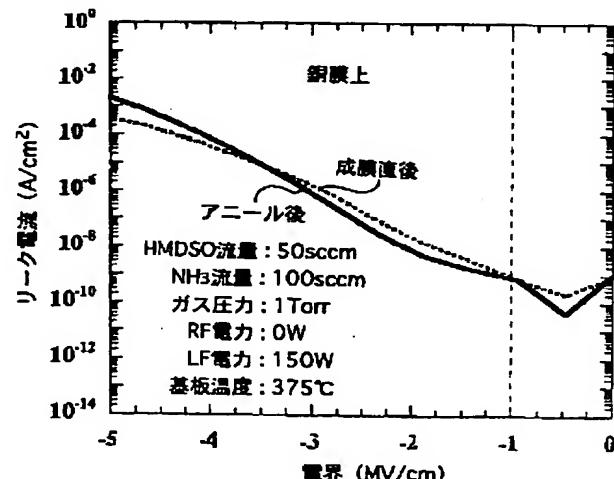
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】半導体装置及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 銅配線間に低誘電率を有する多層の絶縁膜からなる層間絶縁膜を形成したときに、層間絶縁膜が低誘電率を維持しつつ、層間絶縁膜を挟む銅配線間のリーク電流を小さくする。

【解決手段】 表面に銅配線23が露出した基板21上に低誘電率を有する層間絶縁膜を形成する半導体装置の製造方法において、層間絶縁膜は多層の絶縁膜24、25、29から構成されてなり、多層の絶縁膜24、25、29のうち銅配線23と接する絶縁膜24を、シリコン結合を有するアルキル化合物と、窒素(N<sub>2</sub>)又はアンモニア(NH<sub>3</sub>)のうち何れか一とからなる成膜ガスをプラズマ化し、反応させて成膜する。

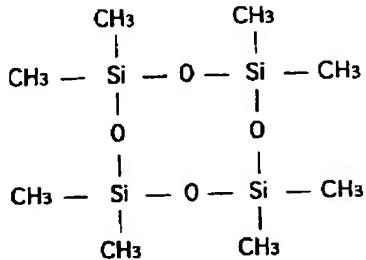


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に銅配線が露出した基板上に絶縁膜を形成する半導体装置の製造方法において、前記絶縁膜を、シロキサン結合を有するアルキル化合物と、窒素(N<sub>2</sub>)又はアンモニア(NH<sub>3</sub>)のうち何れか一とからなる成膜ガスをプラズマ化し、反応させて成膜することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】 前記シロキサン結合を有するアルキル化合物は、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO:(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)、オクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS:

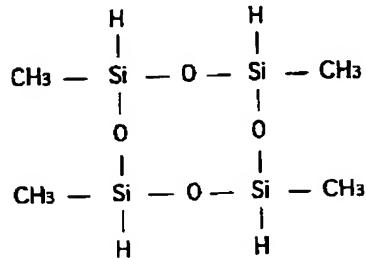
## 【化1】



)

又はテトラメチルシクロテトラシロキサン(TMCTS:

## 【化2】



)のうち何れか一であることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】 前記成膜ガスにハイドロカーボンを加えたガスからなる成膜ガスを用いることを特徴とする請求項1又は2記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】 前記ハイドロカーボンを有するガスは、メタン(CH<sub>4</sub>)、アセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)、エチレン(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、又はエタン(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)のうち何れか一であることを特徴とする請求項3記載の半導体装置の製造方法。

【請求項5】 前記成膜ガスにN<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O又はCO<sub>2</sub>のうち何れか一の酸素含有ガスを加えたガスからなる成膜ガスを用いることを特徴とする請求項3又は4記載の半導体装置の製造方法。

【請求項6】 表面に銅配線が露出した基板上に絶縁膜を形成する半導体装置の製造方法において、前記絶縁膜を、モノメチルシラン(SiH<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>))、ジメチルシラン(SiH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、トリメチルシラン(SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)、又

はテトラメチルシラン(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)のうち何れか一であるメチルシランと、N<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O又はCO<sub>2</sub>のうち何れか一の酸素含有ガスと、窒素(N<sub>2</sub>)及びアンモニア(NH<sub>3</sub>)の何れか一とからなる成膜ガスをプラズマ化し、反応させて成膜することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項7】 前記成膜ガスにハイドロカーボンを加えたガスからなる成膜ガスを用いることを特徴とする請求項6記載の半導体装置の製造方法。

10 【請求項8】 前記ハイドロカーボンを有するガスは、メタン(CH<sub>4</sub>)、アセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)、エチレン(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、又はエタン(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)のうち何れか一であることを特徴とする請求項7記載の半導体装置の製造方法。

【請求項9】 前記絶縁膜は、前記銅配線上に形成される層間絶縁膜を構成する多層の絶縁膜のうち、前記銅配線と接するバリア絶縁膜であることを特徴とする請求項1乃至8の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項10】 プラズマ生成手段として平行平板型の電極を用い、かつ前記成膜時に、前記基板を保持する電極に周波数100kHz乃至1MHzの交流電力を印加することを特徴とする請求項1乃至9のいずれか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項11】 プラズマ生成手段として平行平板型の電極を用い、かつ前記成膜時に、前記基板を保持する電極に周波数1MHz以上の交流電力を印加することを特徴とする請求項1乃至10のいずれか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項12】 銅配線と、該銅配線を被覆する絶縁膜とを有する半導体装置であって、前記絶縁膜として請求項1乃至11の何れか一に記載の半導体装置の製造方法により成膜した絶縁膜を用いていることを特徴とする半導体装置。

【請求項13】 前記絶縁膜は、前記銅配線上に形成される層間絶縁膜を構成する多層の絶縁膜のうち、前記銅配線と接するバリア絶縁膜であることを特徴とする請求項12記載の半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体装置及びその製造方法に関し、より詳しくは、銅配線を被覆して低誘電率を有する層間絶縁膜を形成する半導体装置及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、半導体集積回路装置の高集積度化、高密度化とともに、データ転送速度の高速化が要求されている。このため、RCディレイの小さい低誘電率を有する絶縁膜(以下、低誘電率絶縁膜と称する。)が用いられている。例えば、比誘電率3.5~3.8のSiOF膜や比誘電率3.0~3.1の多孔質SiO<sub>2</sub>膜などである。

【0003】一方、配線材料に関して、従来のアルミニウム (Al) から電気抵抗の低い銅 (Cu) 配線に変わりつつある。従って、従来の多層の銅配線を有する半導体装置を作成するため、銅配線上に層間絶縁膜として低誘電率絶縁膜を形成しているが、一般に低誘電率絶縁膜には銅配線からの銅が拡散し易いため、上下配線の間のリーク電流が増加してしまう。従って、低誘電率絶縁膜に対する銅元素の拡散を防止するためシリコン窒化膜からなるバリア絶縁膜、或いはSiC系のバリア絶縁膜の開発が同時に行われている。

【0004】銅配線を有する半導体装置は、銅配線上にシリコン窒化膜からなるバリア絶縁膜或いはSiC系のバリア絶縁膜と低誘電率絶縁膜とが順に積層されてなる。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、シリコン窒化膜からなるバリア絶縁膜は、緻密ではあるが、比誘電率は凡そ7と高い。また、SiC系のバリア絶縁膜は、比誘電率が5程度と比較的低いが、炭素量が多い上に、リーク電流の増大を十分に抑制することができない。

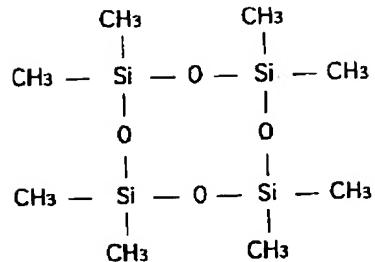
【0006】本発明は、上記の従来例の問題点に鑑みて創作されたものであり、銅配線間に低誘電率を有する多層の絶縁膜からなる層間絶縁膜を形成したときに、層間絶縁膜が低誘電率を維持しつつ、層間絶縁膜を挟む銅配線間のリーク電流を小さくすることができる半導体装置及びその製造方法を提供するものである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、請求項1記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、表面に銅配線が露出した基板上に低誘電率を有する層間絶縁膜を形成する半導体装置の製造方法において、前記層間絶縁膜は多層の絶縁膜から構成されてなり、該多層の絶縁膜のうち前記銅配線と接する絶縁膜を、シロキサン結合を有するアルキル化合物と、窒素 (N<sub>2</sub>) 又はアンモニア (NH<sub>3</sub>) のうち何れか一とからなる成膜ガスをプラズマ化し、反応させて成膜することを特徴とし、請求項2記載の発明は、請求項1記載の半導体装置の製造方法に係り、前記シロキサン結合を有するアルキル化合物は、ヘキサメチルジシロキサン (HMSO : (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS) :

#### 【0008】

#### 【化3】

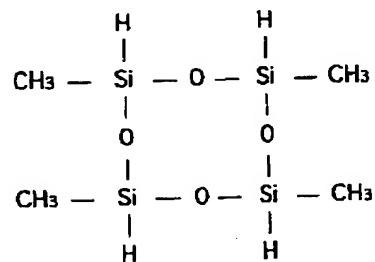


)

10 【0009】又はテトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS) :

#### 【0010】

#### 【化4】



)

【0011】のうち何れか一であることを特徴とし、請求項3記載の発明は、請求項1又は2記載の半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスにハイドロカーボンを加えたガスからなる成膜ガスを用いることを特徴とし、請求項4記載の発明は、請求項3記載の半導体装置の製造方法に係り、前記ハイドロカーボンを有するガスは、

30 メタン (CH<sub>4</sub>)、アセチレン (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)、エチレン (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、又はエタン (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) のうち何れか一であることを特徴とし、請求項5記載の発明は、請求項3又は4記載の半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスに N<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O 又は CO<sub>2</sub> のうち何れか一の酸素含有ガスを加えたガスからなる成膜ガスを用いることを特徴とし、請求項6記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、表面に銅配線が露出した基板上に低誘電率を有する層間絶縁膜を形成する半導体装置の製造方法において、前記層間絶縁膜は多層の絶縁膜から構成されてなり、該多層の絶縁膜のうち前記銅配線と接する絶縁膜を、モノメチルシラン (SiH<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>))、ジメチルシラン (SiH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、トリメチルシラン (SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)、又はテトラメチルシラン (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) のうち何れか一であるメチルシランと、N<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O 又は CO<sub>2</sub> のうち何れか一の酸素含有ガスと、窒素 (N<sub>2</sub>) 及びアンモニア (NH<sub>3</sub>) の何れか一とからなる成膜ガスをプラズマ化し、反応させて成膜することを特徴とし、請求項7記載の発明は、請求項6記載の半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスにハイドロカーボンを加えたガスからなる成膜ガスを

40 用いることを特徴とし、請求項8記載の発明は、請求項50

7記載の半導体装置の製造方法に係り、前記ハイドロカーボンを有するガスは、メタン ( $\text{CH}_4$ )、アセチレン ( $\text{C}_2\text{H}_2$ )、エチレン ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )、又はエタン ( $\text{C}_2\text{H}_6$ )のうち何れか一であることを特徴とし、請求項9記載の発明は、請求項1乃至8の何れか一に記載の半導体装置の製造方法に係り、前記絶縁膜は、前記銅配線線上に形成される層間絶縁膜を構成する多層の絶縁膜のうち、前記銅配線と接するバリア絶縁膜であることを特徴とし、請求項10記載の発明は、請求項1乃至9のいずれか一に記載の半導体装置の製造方法に係り、プラズマ生成手段として平行平板型の電極を用い、かつ前記成膜時に、前記基板を保持する電極に周波数  $100\text{ kHz}$  乃至  $1\text{ MHz}$  の交流電力を印加することを特徴とし、請求項11記載の発明は、請求項1乃至10のいずれか一に記載の半導体装置の製造方法に係り、プラズマ生成手段として平行平板型の電極を用い、かつ前記成膜時に、前記基板を保持する電極に周波数  $1\text{ MHz}$  以上の交流電力を印加することを特徴とし、請求項12記載の発明は、半導体装置に係り、銅配線と、該銅配線を被覆する絶縁膜とを有する半導体装置であって、前記絶縁膜として請求項1乃至11の何れか一に記載の半導体装置の製造方法により成膜した絶縁膜を用いていることを特徴とし、請求項13記載の発明は、請求項12記載の半導体装置の製造方法に係り、前記絶縁膜は、前記銅配線線上に形成される層間絶縁膜を構成する多層の絶縁膜のうち、前記銅配線と接するバリア絶縁膜であることを特徴としている。

【0012】以下に、上記本発明の構成により奏される作用を説明する。銅配線を被覆する絶縁膜を、シロキサン結合を有するアルキル化合物と、窒素 ( $\text{N}_2$ ) 又はアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) のうちの何れか一とを少なくとも含む成膜ガスをプラズマ化し、反応させて形成している。或いは、同じく、モノメチルシラン ( $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)_1$ )、ジメチルシラン ( $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ )、トリメチルシラン ( $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ )、又はテトラメチルシラン ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) のうち何れか一であるメチルシランと、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  又は  $\text{CO}_2$  のうち何れか一の酸素含有ガスと、窒素 ( $\text{N}_2$ ) 又はアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) のうちの何れか一とを少なくとも含む成膜ガスをプラズマ化し、反応させて形成している。

【0013】成膜ガスは窒素 ( $\text{N}_2$ ) 又はアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) のうちの何れか一を含んでいるため、いずれの方法でも成膜は窒素を含む。従って、シリコン窒化膜に近い緻密性を有し、且つシリコン窒化膜と比較して低誘電率を有する絶縁膜を形成することができる。特に、平行平板型のプラズマ成膜装置を用い、かつ少なくとも低周波数の電力供給源を基板を保持する電極側に接続し、基板に低周波数の電力を印加することにより、一層緻密性の高い低誘電率絶縁膜を形成することができる。

【0014】また、層間絶縁膜を多層から構成し、それらのうち銅配線と接する層として上記のようにして形成

されたバリア絶縁膜を用い、他の層に上記バリア絶縁膜よりも更に低い誘電率を有する絶縁膜を用いることにより、銅配線から層間絶縁膜への銅の拡散を防止して層間絶縁膜を挟む銅配線の間のリーク電流を低減することができるとともに、層間絶縁膜全体の誘電率を低減することができる。

【0015】以上のように、本発明によれば、層間絶縁膜を挟む銅配線の間のリーク電流が少なく、かつ低誘電率を有する層間絶縁膜を形成することができる。

10 【0016】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

(第1の実施の形態) 図1は、本発明の第1の実施の形態に係る半導体装置の製造方法に用いられる平行平板型のプラズマ成膜装置101の構成を示す側面図である。

【0017】このプラズマ成膜装置101は、プラズマガスにより被成膜基板21上にバリア絶縁膜を形成する場所である成膜部101Aと、成膜ガスを構成する複数のガスの供給源を有する成膜ガス供給部101Bとから構成されている。成膜部101Aは、図1に示すように、減圧可能なチャンバ1を備え、チャンバ1は排気配管4を通して排気装置6と接続されている。排気配管4の途中にはチャンバ1と排気装置6の間の導通/非導通を制御する開閉バルブ5が設けられている。チャンバ1にはチャンバ1内の圧力を監視する不図示の真空計などの圧力計測手段が設けられている。

【0018】チャンバ1内には対向する一対の上部電極(第1の電極)2と下部電極(第2の電極)3とが備えられ、上部電極2に周波数  $13.56\text{ MHz}$  の高周波電力を供給する高周波電力供給電源(RF電源)7が接続され、下部電極3に周波数  $380\text{ kHz}$  の低周波電力を供給する低周波電力供給電源8が接続されている。これらの電源7、8から上部電極2及び下部電極3に電力を供給して、成膜ガスをプラズマ化する。上部電極2、下部電極3及び電源7、8が成膜ガスをプラズマ化するプラズマ生成手段を構成する。上下部電極2、3の間隔を基板の厚さ以上、 $30\text{ mm}$  以下とすることがより緻密な絶縁膜を形成する上で好ましい。

【0019】なお、下部電極3には、周波数  $380\text{ kHz}$  のみならず、周波数  $100\text{ kHz}$  乃至  $1\text{ MHz}$  の低周波電力を印加することができるし、また、下部電極3に対向する上部電極2には、周波数  $13.56\text{ MHz}$  のみならず、周波数  $1\text{ MHz}$  以上の高周波電力を印加してもよい。上部電極2は成膜ガスの分散具を兼ねている。上部電極2には複数の貫通孔が形成され、下部電極3との対向面における貫通孔の開口部が成膜ガスの放出口(導入口)となる。この成膜ガス等の放出口は成膜ガス供給部101Bと配管9aで接続されている。また、場合により、上部電極2には図示しないヒータが備えられることがある。成膜中に上部電極2を温度凡そ  $100^\circ\text{C}$  程度

40 40

に加熱しておくことにより、成膜ガス等の反応生成物からなるパーティクルが上部電極2に付着するのを防止するためである。

【0020】下部電極3は被成膜基板21の保持台を兼ね、また、保持台上の被成膜基板21を加熱するヒーター12を備えている。成膜ガス供給部101Bには、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO:  $(CH_3)_6Si-O-Si(CH_3)_6$ )等のシロキサン結合を有するアルキル化合物の供給源と、一般式 $SiH_n(CH_3)_{4-n}$ (n=0乃至3)で表されるメチルシランの供給源と、ハイドロカーボン( $C_nH_m$ )を有するガスの供給源と、一酸化窒素( $N_2O$ )、水( $H_2O$ )、二酸化炭素( $CO_2$ )の酸素含有ガスの供給源と、アンモニア( $NH_3$ )の供給源と、窒素( $N_2$ )の供給源とが設けられている。

【0021】これらのガスは適宜分岐配管9b乃至9g及びこれらすべての分岐配管9b乃至9gが接続された配管9aを通して成膜部101Aのチャンバ1内に供給される。分岐配管9b乃至9gの途中に流量調整手段11a乃至11fや、分岐配管9b乃至9gの導通/非導通を制御する開閉手段10b乃至10mが設置され、配管9aの途中に配管9aの閉鎖/導通を行う開閉手段10aが設置されている。また、 $N_2$ ガスを流通させて分岐配管9b乃至9f内の残留ガスをバージするため、 $N_2$ ガスの供給源と接続された分岐配管9gとその他の分岐配管9b乃至9fの間の導通/非導通を制御する開閉手段10n、10p乃至10sが設置されている。なお、 $N_2$ ガスは、分岐配管9b乃至9f内のほかに、配管9a内及びチャンバ1内の残留ガスをバージするため用いる。また、 $N_2$ ガスは成膜ガスとして用いる。

【0022】以上のような成膜装置101によれば、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)等のシロキサン結合を有するアルキル化合物の供給源と、一般式 $SiH_n(CH_3)_{4-n}$ (n=0乃至3)で表されるメチルシランの供給源と、ハイドロカーボン( $C_nH_m$ )を有するガスの供給源と、一酸化窒素( $N_2O$ )、水( $H_2O$ )、二酸化炭素( $CO_2$ )の酸素含有ガスの供給源と、アンモニア( $NH_3$ )の供給源と、窒素( $N_2$ )の供給源とを備え、さらに成膜ガスをプラズマ化するプラズマ生成手段2、3、7、8を備えている。

【0023】これにより、プラズマCVD法により窒素を含み、かつ $Si-C$ 又は $CH_3$ を含むため、低誘電率を有し、かつ緻密で、銅の拡散を抑制し得るバリア絶縁膜を形成することができる。そして、プラズマ生成手段として、例えは平行平板型の第1及び第2の電極2、3によりプラズマを生成する手段、ECR(Electron Cyclotron Resonance)法によりプラズマを生成する手段、アンテナからの高周波電力の放射によりヘリコンプラズマを生成する手段等がある。

【0024】これらのプラズマ生成手段のうち平行平板型の第1及び第2の電極2、3にそれぞれ高低2つの周

波数の電力を供給する電源7、8が接続されている。従って、これら高低2つの周波数の電力をそれぞれ各電極2、3に印加してプラズマを生成することができる。特に、このようにして生成した絶縁膜は緻密であり、かつ $Si-C$ 又は $CH_3$ を含むため、低誘電率を有する。

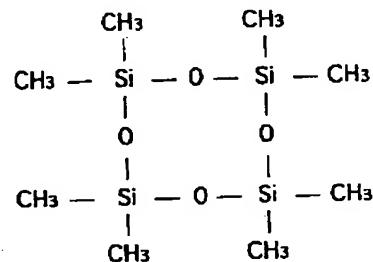
【0025】次に、本発明が適用される、バリア絶縁膜の成膜ガスであるシロキサン結合を有するアルキル化合物、メチルシラン及びハイドロカーボンを有するガスについて説明する。代表例として以下に示すものを用いることができる。

(i) シロキサン結合を有するアルキル化合物  
ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO:  $(CH_3)_6Si-O-Si(CH_3)_6$ )

オクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS:  $(CH_3)_8Si-O-Si(CH_3)_8$ )

【0026】

【化5】

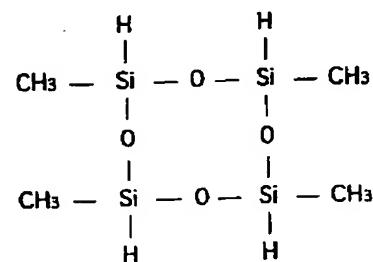


)

【0027】テトラメチルシクロテトラシロキサン(TMCTS:  $(CH_3)_4Si-O-Si(CH_3)_4$ )

【0028】

【化6】



)

【0029】(ii) メチルシラン( $SiH_n(CH_3)_{4-n}$ : n=0乃至3)

モノメチルシラン( $SiH_3(CH_3)$ )

ジメチルシラン( $SiH_2(CH_3)_2$ )

トリメチルシラン( $SiH(CH_3)_3$ )

テトラメチルシラン( $Si(CH_3)_4$ )

(iii) ハイドロカーボン( $C_nH_m$ )を有するガス

メタン( $CH_4$ )

アセチレン( $C_2H_2$ )

エチレン( $C_2H_4$ )

エタン( $C_2H_6$ )

50

次に、この発明を適用できる成膜ガスとして特に有効なガスの組み合わせについて、図2 (a) 乃至 (d) 、及び図3 (a) 乃至 (b) を参照して説明する。

【0030】図2 (a) 乃至 (d) は、シロキサン結合を有するアルキル化合物と、 $\text{NH}_3$ 又は $\text{N}_2$ とのうち何れか一とを少なくとも含む成膜ガスを用い、成膜ガスを構成する各ガスのチャンバ1内への導入のタイミングを示すタイミングチャートである。そのうち、図2 (a) は、シロキサン結合を有するアルキル化合物と、 $\text{NH}_3$ 又は $\text{N}_2$ のうち何れか一とから構成され、他のガスを含まない成膜ガスにより成膜する場合のタイミングチャートである。図2 (b) は、シロキサン結合を有するアルキル化合物と、ハイドロカーボンと、 $\text{NH}_3$ 又は $\text{N}_2$ のうち何れか一とから構成され、他のガスを含まない成膜ガスにより成膜する場合のタイミングチャートである。ハイドロカーボンは他のガスをチャンバに流す前に先に流しておいてもよい。これは、ハイドロカーボンとの接触により被成膜表面にC-H層ができるとバリア性が高まる可能性が有るためである。図2 (c) は、シロキサン結合を有するアルキル化合物と、酸素含有ガスと、 $\text{NH}_3$ 又は $\text{N}_2$ のうち何れか一とから構成され、他のガスを含まない成膜ガスにより成膜する場合のタイミングチャートである。図2 (d) は、シロキサン結合を有するアルキル化合物と、ハイドロカーボンと、酸素含有ガスと、 $\text{NH}_3$ 又は $\text{N}_2$ のうち何れか一とから構成され、他のガスを含まない成膜ガスにより成膜する場合のタイミングチャートである。上記と同じ理由により、ハイドロカーボンは他のガスをチャンバに流す前に先に流しておいてもよい。

【0031】また、図3 (a) 乃至 (b) は、メチルシラン ( $\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$ ) と、 $\text{N}_2\text{O}$ 等の酸素含有ガスと、 $\text{NH}_3$ 又は $\text{N}_2$ のうち何れか一とを少なくとも含む成膜ガスを用い、成膜ガスを構成する各ガスのチャンバ1内への導入のタイミングを示すタイミングチャートである。そのうち、図3 (a) は、メチルシランと、 $\text{N}_2\text{O}$ 等の酸素含有ガスと、 $\text{NH}_3$ 又は $\text{N}_2$ のうち何れか一とから構成され、他のガスを含まない成膜ガスにより成膜する場合のタイミングチャートである。図3 (b) は、メチルシランと、ハイドロカーボンと、 $\text{N}_2\text{O}$ 等の酸素含有ガスと、 $\text{NH}_3$ 又は $\text{N}_2$ のうち何れか一とから構成され、他のガスを含まない成膜ガスにより成膜する場合のタイミングチャートである。

【0032】成膜ガスを構成するガスの種類により、上記のタイミングチャートにしたがってこの発明が適用されるプラズマCVD絶縁膜を形成することができる。

(第2乃至第4の実施の形態) 次に、上記半導体製造装置を用いてこの発明が適用される半導体装置の製造方法により形成されたシリコン含有絶縁膜の特性を調査した結果について説明する。

【0033】(a) 第2の実施の形態である $\text{N}_2$ を含む

成膜ガスを用いて作成したシリコン含有絶縁膜の特性図4は、 $\text{N}_2$ 流量の変化に対するシリコン含有絶縁膜の比誘電率及び屈折率の変化の様子について示すグラフであり、図5は、シリコン含有絶縁膜33を挟む銅膜34と基板32間に流れるリーク電流を調査したグラフである。

【0034】図19は、上記調査に用いた試料の構造を示す断面図であり、その試料を以下のようにして作成する。即ち、図19に示すように、成膜ガスとしてHMD SOと $\text{CH}_4$ と $\text{N}_2$ とを用いたプラズマCVD法によりシリコン含有絶縁膜33をp型シリコン基板32上に形成する。シリコン含有絶縁膜33の成膜条件は以下の(条件A)の通りである。

【0035】(条件A)

(i) 成膜ガス条件

HMD SO流量: 50 sccm

$\text{CH}_4$ 流量: 100 sccm

$\text{N}_2$ 流量: 0、50、100、200 sccm

ガス圧力: 1 Torr

基板加熱温度: 350°C

(ii) プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz) PRF: 0 W

低周波電力(380KHz) PLF: 100 W

上部電極と下部電極の間隔: 20 mm以上、好ましくは25 mm以上

シリコン含有絶縁膜33の膜厚は、 $\text{N}_2$ 流量0、50、100、200 sccmに対してそれぞれ514.3 nm、527.3 nm、529.4 nm、536.1 nmであった。

【0036】さらに、電極面積0.0226 cm<sup>2</sup>を有する水銀プローブ34を低誘電率絶縁膜33表面に接触させる。比誘電率を測定する場合は、直流バイアスに1 MHzの高周波の信号を重畠したC-V測定法を用い、屈折率を測定する場合は、エリプソメータで6338オングストロームのHe-Neレーザを用いる。また、リーク電流を測定する場合、シリコン基板32を接地するとともに、水銀プローブ34に負の電圧を印加する。

【0037】シリコン含有絶縁膜33の比誘電率及び屈折率を測定した結果を図4に示す。図4の左側の縦軸は線形目盛で表した比誘電率を示し、右側の縦軸は線形目盛で表した屈折率を示す。横軸は線形目盛で表した $\text{N}_2$ の流量(sccm)を示す。図4に示すように、比誘電率は $\text{N}_2$ の流量0 sccmのとき凡そ4.1、200 sccmのとき凡そ4.45であり、 $\text{NH}_3$ の流量の増加とともに増加する。また、屈折率も同様な傾向を有し、 $\text{NH}_3$ の流量0 sccmのとき凡そ1.80、200 sccmのとき凡そ1.90である。

【0038】また、リーク電流を測定した結果を図5に示す。図5の縦軸は対数目盛で表したリーク電流(A/cm<sup>2</sup>)を示し、横軸は線形目盛で表したシリコン含有

絶縁膜33にかかる電界(MV/cm)を示す。N<sub>2</sub>の流量をパラメータとしている。また、流量(sccm)を示す数字の後の括弧内は膜厚(nm)を示す。なお、横軸の負の符号は水銀プローブ34に負の電位を加えることを表している。

【0039】図5に示すように、リーク電流はN<sub>2</sub>の流量が少なくなるにつれて減少する。実用的には1MV/cmで10<sup>-9</sup>A/cm<sup>2</sup>以下が好ましい。

(b) 第3の実施の形態であるN<sub>2</sub>を含む成膜ガスを用いて作成したシリコン含有絶縁膜の特性

図6は、N<sub>2</sub>流量の変化に対するシリコン含有絶縁膜35の比誘電率及び屈折率の変化の様子について示すグラフであり、図7は、シリコン含有絶縁膜35を挟む銅膜34と基板32間に流れるリーク電流を調査したグラフである。

【0040】図19は、上記調査に用いた試料の構造を示す断面図であり、その試料を以下のようにして作成する。即ち、図19に示すように、成膜ガスとしてHMD SOとCH<sub>4</sub>とN<sub>2</sub>とを用いたプラズマCVD法によりシリコン含有絶縁膜35をp型シリコン基板32上に形成する。シリコン含有絶縁膜35の成膜条件は以下の(条件B)の通りである。

【0041】(条件B)

(i) 成膜ガス条件

HMD SO流量: 50 sccm

CH<sub>4</sub>流量: 100 sccm

NH<sub>3</sub>流量: 0、50、100、200 sccm

ガス圧力: 1 Torr

基板加熱温度: 350°C

(ii) プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz) PRF: 0 W

低周波電力(380KHz) PLF: 100 W

上部電極と下部電極の間隔: 20 mm以上、好ましくは25 mm以上

シリコン含有絶縁膜35の膜厚は、N<sub>2</sub>流量0、50、100、200 sccmに対してそれぞれ523.5 nm、535.7 nm、524.6 nm、531.7 nmであった。

【0042】さらに、電極面積0.0225 cm<sup>2</sup>を有する水銀プローブ34を低誘電率絶縁膜35表面に接触させる。比誘電率を測定する場合は、直流バイアスに1MHzの高周波の信号を重畠したC-V測定法を用い、屈折率を測定する場合は、エリプソメータで6338オングストロームのHe-N<sub>2</sub>レーザを用いる。また、リーク電流を測定する場合、シリコン基板32を接地するとともに、水銀プローブ34に負の電圧を印加する。

【0043】(条件B)に従って形成したシリコン含有絶縁膜35の比誘電率及び屈折率を測定した結果を図6に示す。図6の左側の縦軸は線形目盛で表した比誘電率を示し、右側の縦軸は線形目盛で表した屈折率を示す。

横軸は線形目盛で表したN<sub>2</sub>の流量(sccm)を示す。図6に示すように、比誘電率はN<sub>2</sub>の流量0 sccmのとき凡そ4.02、100 sccmのとき凡そ4.6であり、N<sub>2</sub>の流量の増加とともに増加する。流量100 sccm以降はあまり増加せず、流量100 sccmのとき凡そ4.6であった。また、屈折率も同様な傾向を有し、N<sub>2</sub>の流量0 sccmのとき凡そ1.8、200 sccmのとき凡そ1.83である。

【0044】また、リーク電流を測定した結果を図7に示す。図7の縦軸は対数目盛で表したリーク電流(A/cm<sup>2</sup>)を示し、横軸は線形目盛で表したシリコン含有絶縁膜35にかかる電界(MV/cm)を示す。N<sub>2</sub>の流量をパラメータとしている。また、流量(sccm)を示す数字の後の括弧内は膜厚(nm)を示す。なお、横軸の負の符号は水銀プローブ34に負の電位を加えることを表している。

【0045】図7に示すように、リーク電流はN<sub>2</sub>の流量によってほとんど影響を受けない。実用的には1MV/cmで10<sup>-9</sup>A/cm<sup>2</sup>以下が好ましい。なお、上記では、シロキサン結合を有するアルキル化合物としてHMD SOを用いているが、上記した他のシロキサン結合を有するアルキル化合物、例えばオクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)又はテトラメチルシクロテトラシロキサン(TMCTS)を用いることも可能である。

【0046】また、ハイドロカーボンガスとしてメタン(CH<sub>4</sub>)を用いているが、アセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)、エチレン(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、又はエタン(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)のうち何れか一を用いてもよい。なお、このハイドロカーボンガスを用いても、リーク電流が抑えられた、誘電率の低いシリコン含有絶縁膜35を形成することができる。ハイドロカーボンガスを用いない場合のシリコン含有絶縁膜35の成膜条件は次の(条件C)の通りである。

(条件C)

(i) 成膜ガス条件

HMD SO流量: 50 sccm

NH<sub>3</sub>流量: 0~800 sccm

ガス圧力: 1 Torr

基板加熱温度: 375°C

(ii) プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz) PRF: 0 W

低周波電力(380KHz) PLF: 150 W

上部電極と下部電極の間隔: 12.5 mm

図8は、この(条件C)に従った場合の、シリコン含有絶縁膜35の比誘電率及び屈折率の特性を示すグラフである。比誘電率及び屈折率の測定方法、及び、図8の縦軸と横軸の意味については、図6で説明したのと同様である。これに示されるように、比誘電率は3.9~5.5となっている。この値は、従来例に係るシリコン窒化膜の比誘電率(約7程度)よりも低い値である。また、

図9は、シリコン含有絶縁膜35を真空中で450°C、4時間のアニールした後におけるシリコン含有絶縁膜35のリーク電流の測定結果を示すグラフである。この測定においては、p型シリコン基板32(図19参照)に代えて、銅膜(不図示)上にシリコン含有絶縁膜35を形成した。そして、シリコン含有絶縁膜35を形成するに際しては、NH<sub>3</sub>流量を100sccmにし、それ以外の成膜条件は(条件C)の通りにした。また、比較のために、成膜直後のシリコン含有絶縁膜35のリーク電流も図9に併記してある。なお、リーク電流の測定方法、及び、図9の縦軸と横軸の意味については、図7で説明したのと同様である。これに示されるように、アニールをした後であっても、リーク電流が顕著に増大することは無い。そして図10は、(条件C)に従って形成されたシリコン含有絶縁膜35を真空中で450°C、4時間アニールした後の、シリコン含有絶縁膜35への銅の拡散状況の調査結果を示すグラフである。この調査においては、NH<sub>3</sub>の流量を様々に変化させて、シリコン含有絶縁膜35を銅膜(不図示)上に形成した。そして、銅の拡散は、SIMS(Secondary Ion Mass Spectroscopy)を用いて調査された。図10の横軸は、シリコン含有絶縁膜35の表面からの深さを線形目盛で示すものである。一方、縦軸は、膜中の銅(Cu)の濃度(atoms/cc)を対数目盛で示すものである。図10に示されるように、シリコン含有絶縁膜35内には、下地の銅膜(不図示)から殆ど銅が拡散していない。なお、膜の深さが80nm程度のところで銅の濃度が上昇しているが、これは、この深さでは下地の銅膜(不図示)に極めて近くなるためであり、実用上何ら問題は無い。

(c) 第4の実施の形態であるN<sub>2</sub>Oを含む成膜ガスを用いて作成したシリコン含有絶縁膜の特性  
上記第2及び第3の実施の形態では、N<sub>2</sub>やNH<sub>3</sub>を成膜ガス中に添加している。しかしながら、これらのガスに代えてN<sub>2</sub>Oを添加しても、リーク電流が抑えられた、誘電率の低いシリコン含有絶縁膜を形成することができる。図19は、本実施形態における試料の構造を示す断面図であり、その試料を以下のようにして作成する。即ち、図19に示すように、成膜ガスとしてHMSOとN<sub>2</sub>Oとを用いたプラズマCVD法によりシリコン含有絶縁膜36をp型シリコン基板32上に形成する。シリコン含有絶縁膜36の成膜条件は以下の(条件D)の通りである。

(条件D)

(i) 成膜ガス条件

HMSO流量: 50 sccm

N<sub>2</sub>O流量: 0~800 sccm

ガス圧力: 1 Torr

基板加熱温度: 375°C

(ii) プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz) PRF: 0 W

低周波電力(380kHz) PLF: 150 W

上部電極と下部電極の間隔: 12.5 mm

図11は、この(条件D)に従った場合の、シリコン含有絶縁膜36の比誘電率及び屈折率の特性を示すグラフである。比誘電率及び屈折率の測定方法、及び、図11の縦軸と横軸の意味については、図6で説明したのと同様である。これに示されるように、比誘電率は3.9~4.1程度である。この値は、従来例に係るシリコン窒化膜の比誘電率(約7程度)よりも低い値である。また、図12(a)は、(条件D)に従って形成されたシリコン含有絶縁膜36の成膜直後における、シリコン含有絶縁膜36のリーク電流の特性を示すグラフである。そして、図12(b)は、(条件D)に従って形成されたシリコン含有絶縁膜36を真空中で450°C、4時間アニールした後のリーク電流の特性を示すグラフである。図12(a)及び(b)のいずれの調査においても、NH<sub>3</sub>の流量を様々に変化させた。なお、リーク電流の測定方法、及び、図12(a)及び(b)のそれぞれの縦軸と横軸の意味については、図9で説明したのと同様である。図12(a)と図12(b)とを比較して明らかのように、N<sub>2</sub>Oを添加した場合は、アニールをした後であっても、リーク電流が顕著に増大することは無い。また、図13は、(条件D)に従って形成されたシリコン含有絶縁膜36を真空中で450°C、4時間アニールした後の、シリコン含有絶縁膜36への銅の拡散状況の調査結果を示すグラフである。この調査においては、N<sub>2</sub>Oの流量を様々に変化させて、シリコン含有絶縁膜36を銅膜(不図示)上に形成した。銅の拡散は、

10 SIMSを用いて調査された。図13に示されるように、シリコン含有絶縁膜36内には、下地の銅膜(不図示)から殆ど銅が拡散していない。なお、膜の深さが80nm程度のところで銅の濃度が上昇しているが、これは、この深さでは下地の銅膜(不図示)に極めて近くなるためであり、実用上何ら問題は無い。(条件D)においては、N<sub>2</sub>O流量を0~800sccmの間で変化させているが、N<sub>2</sub>O流量を1200~1600sccmの間で変化させた場合についても調査された。この場合のシリコン含有絶縁膜36の成膜条件は、次の(条件E)の通りである。この(条件E)においては、N<sub>2</sub>O流量以外の条件は上の(条件D)と同じである。

(条件E)

(i) 成膜ガス条件

HMSO流量: 50 sccm

N<sub>2</sub>O流量: 1200~1600 sccm

ガス圧力: 1 Torr

基板加熱温度: 375°C

(ii) プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz) PRF: 0 W

50 低周波電力(380kHz) PLF: 150 W

上部電極と下部電極の間隔：12.5 mm

図14は、この（条件E）に従った場合の、シリコン含有絶縁膜36の比誘電率及び屈折率の特性を示すグラフである。比誘電率及び屈折率の測定方法、及び、図14の縦軸と横軸の意味については、図6で説明したのと同様である。これに示されるように、比誘電率は約4.2程度である。この値は、従来例に係るシリコン窒化膜の比誘電率（約7程度）よりも低い値である。また、図15は、シリコン含有絶縁膜36の成膜直後におけるリーク電流の特性と、該シリコン含有絶縁膜36を真空中で450°C、4時間のアニールした後におけるリーク電流の特性とを示すグラフである。リーク電流の測定方法、及び図15の縦軸と横軸の意味は、図9で説明したのと同様である。図15に示されるように、アニールを行った後でも、リーク電流が顕著に増大することは無い。上の（条件D）及び（条件E）においては、HMD SOとN<sub>2</sub>Oとで成膜ガスが構成された。しかし、この成膜ガスに更にNH<sub>3</sub>を添加しても良い。この場合のシリコン含有絶縁膜36の成膜条件は、次の（条件F）の通りである。

（条件F）

（i）成膜ガス条件

HMD SO流量：50 sccm

N<sub>2</sub>O流量：200 sccm

NH<sub>3</sub>流量：0～800 sccm

ガス圧力：1 Torr

基板加熱温度：375°C

（ii）プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz) PRF：0 W

低周波電力(380KHz) PLF：150 W

上部電極と下部電極の間隔：12.5 mm

図16は、この（条件F）に従った場合の、シリコン含有絶縁膜36の比誘電率及び屈折率の特性を示すグラフである。比誘電率及び屈折率の測定方法、及び、図16の縦軸と横軸の意味については、図6で説明したのと同様である。これに示されるように、比誘電率は約4.1～5.2程度である。この値は、従来例に係るシリコン窒化膜の比誘電率（約7程度）よりも低い値である。また、図17は、（条件F）に従って形成されたシリコン含有絶縁膜36を真空中で450°C、4時間アニールした後における、シリコン含有絶縁膜36のリーク電流の特性を示すグラフである。比較のために、成膜直後のシリコン含有絶縁膜36のリーク電流も図17に併記してある。リーク電流の測定方法、及び、図17の縦軸と横軸の意味については、図9で説明したのと同様である。これに示されるように、アニールをした後であっても、リーク電流が顕著に増大することは無い。また、図18は、（条件F）に従って形成されたシリコン含有絶縁膜36を真空中で450°C、4時間アニールした後の、シリコン含有絶縁膜36への銅の拡散状況を示すグラフで

ある。この調査においては、NH<sub>3</sub>の流量を様々に変化させて、シリコン含有絶縁膜36を銅膜（不図示）上に形成した。そして、銅の拡散は、SIMSを用いて調査された。なお、図18の縦軸と横軸の意味については、図10で説明したのと同様である。図18に示されるように、シリコン含有絶縁膜36内には、下地の銅膜（不図示）から殆ど銅が拡散していない。なお、膜の深さが80 nm程度のところで銅の濃度が上昇しているが、これは、この深さでは下地の銅膜（不図示）に極めて近くなるためであり、実用上何ら問題は無い。

（第5の実施の形態）次に、図1、図2、図3、図20（a）乃至（d）及び図21（a）、（b）を参照して、本発明の第5の実施の形態に係る半導体装置及びその製造方法を説明する。

【0047】図20（a）乃至（d）、図21（a）、（b）は、本発明の第5の実施の形態に係る半導体装置及びその製造方法を示す断面図である。成膜ガスとしてHMD SO + CH<sub>4</sub> + N<sub>2</sub>を用い、成膜ガスを構成する各ガスのチャンバ1内への導入のタイミングを図2（b）に示す。図20（a）は、銅配線を形成した後の状態を示す断面図である。図中、符号22は下地絶縁膜、23はメッキにより形成された銅配線（下部配線）である。なお、図示していないが、下地絶縁膜22と銅配線（下部配線）23の間には下層から下地絶縁膜22に対する銅のバリアとしてのTaN膜と、スパッタにより形成されたCu膜とが形成されている。これらが被成膜基板21を構成する。

【0048】このような状態で、図20（b）に示すように、プラズマCVD法により銅配線23上にバリア絶縁膜24を形成する。バリア絶縁膜24を形成するには、まず、被成膜基板21を成膜装置101のチャンバ1内に導入し、基板保持具3に保持する。被成膜基板21を350°Cに加熱し保持する。続いて、ヘキサメチルジシロキサン（HMD SO）を流量50 sccmで、CH<sub>4</sub>ガスを流量50 sccmで、N<sub>2</sub>ガスを流量50 sccmで、図7に示すプラズマ成膜装置101のチャンバ1内に導入し、圧力を1 Torrに保持する。次いで、下部電極3に周波数380KHzの電力100Wを印加する。上部電極2には電力を印加しない。

【0049】これにより、ヘキサメチルジシロキサンとCH<sub>4</sub>とN<sub>2</sub>とがプラズマ化する。この状態を所定時間保持して、膜厚約50 nmのSi, O, C, N, Hを含有する絶縁膜からなるバリア絶縁膜24を形成する。調査によれば、成膜されたSi, O, C, N, Hを含有する絶縁膜は、周波数1MHzで測定した比誘電率が凡そ4.0台であり、電界強度1MV/cmのときリーク電流が10<sup>-10</sup> A/cm<sup>2</sup>であった。

【0050】次に、図20（c）に示すように、よく知られたプラズマCVD法により、低誘電率を有する膜厚約500 nmの多孔質シリコン含有絶縁膜25を形成す

る。多孔質シリコン含有絶縁膜の形成方法として、例えば、減圧熱CVD法による成膜とプラズマCVD法による成膜を繰り返して多層の絶縁膜を形成する方法、有機膜とSiO<sub>2</sub>膜とを交互に積層した後、酸素プラズマによりアッシングして有機物を除去する方法等がある。

【0051】続いて、アッシングやエッチングにおける多孔質シリコン含有絶縁膜25の保護膜29である薄くて緻密性の高いNSG膜(不純物を含まないシリコン酸化膜)或いはSiOC含有絶縁膜を形成する。保護膜29がない場合、フォトレジスト膜26をアッシングする際、或いは多孔質シリコン含有絶縁膜25の下のバリア絶縁膜24をエッチングする際に処理ガスにより多孔質シリコン含有絶縁膜25が変質し、低誘電率特性が劣化する恐れがある。なお、場合により、保護膜29を省略してもよい。

【0052】次いで、図20(d)に示すように、フォトレジスト膜26を形成した後、パターニングし、ビアホールを形成すべき領域にフォトレジスト膜26の開口部26aを形成する。続いて、CF<sub>4</sub>+CHF<sub>3</sub>系の混合ガスをプラズマ化したものを用いた反応性イオンエッチング(RIE)によりフォトレジスト膜26の開口部26aを通して層間絶縁膜25をエッチングし、除去する。これにより、開口部25aが形成されてバリア絶縁膜24が表出する。その後、フォトレジスト膜26をアッシングする。このとき、上記層間絶縁膜25のエッチングガス及びアッシングガスに対してバリア絶縁膜24はエッチング耐性を有する。従って、銅配線23がエッチングガスによる悪影響を受けない。CF<sub>4</sub>+CHF<sub>3</sub>系の混合ガスは、CF<sub>4</sub>+CHF<sub>3</sub>のほかにAr+O<sub>2</sub>等を加えて濃度調整を行ってもよい。

【0053】次に、図21(a)に示すように、層間絶縁膜25のエッチングに用いたガスと組成比を変えたCF<sub>4</sub>+CHF<sub>3</sub>系の混合ガスをプラズマ化したものを用いた反応性イオンエッチング(RIE)により、保護膜29の開口部及び層間絶縁膜25の開口部25aを通してバリア絶縁膜24をエッチングし、除去する。これにより、ビアホール27が形成されてその底部に銅配線23が表出する。このとき、上記バリア絶縁膜24のエッチングガスに対して銅配線23はエッチング耐性を有する。従って、銅配線23がエッチングガスによる悪影響を受けない。なお、銅配線の表面は酸化されるが、レジスト膜のアッシング工程を経てバリア膜のエッチング工程の後に還元性ガス、例えばNH<sub>3</sub>や、アルゴン、窒素等の不活性ガスで希釈した水素のプラズマに曝して除去する。

【0054】次いで、フォトレジスト膜26を除去した後、図21(b)に示すように、ビアホール27内に導電膜、例えば窒化タンタル(TaN)等のバリア金属膜とスパッタ法により形成した銅膜とからなる下地導電膜30を敷き、続いてこの下地導電膜30上、ビアホール

27内に銅膜28aを埋め込む。次いで、銅膜28aを通して下部配線23と接続するよう銅又はアルミニウムからなる上部配線28bを形成する。

【0055】以上により、層間絶縁膜25及びバリア絶縁膜24のビアホール27を通して下部配線23と接続する上部配線28bの形成が完了する。以上のように、この発明の第5の実施の形態によれば、シロキサン結合を有するアルキル化合物と窒素とを少なくとも含む成膜ガスをプラズマ化し、反応させて、下部配線23と低誘電率絶縁膜25の間にSi, O, C, N, Hを含有するバリア絶縁膜24を形成している。

【0056】ところで、低誘電率を有する絶縁膜25は一般に多孔質であり、外部から銅元素が拡散し易いが、下部配線23と多孔質絶縁膜25との間にバリア絶縁膜24を形成した場合、銅配線23から多孔質絶縁膜25に侵入しようとする銅元素の侵入がバリア絶縁膜24によって阻止される。従って、バリア絶縁膜24を間に挟むことにより銅の拡散を防止して多孔質絶縁膜25を挟む配線23、28b間のリーク電流を低減し、かつ、バリア絶縁膜24を含む層間絶縁膜25全体の誘電率を低減することができる。

【0057】また、平行平板型のプラズマ成膜装置を用い、かつ低周波数のAC電源8及び高周波数のRF電源7をそれぞれ下部電極3及び上部電極2に接続し、低周波数の印加電力を高周波数の印加電力よりも高くすることにより、より一層緻密性の高いバリア絶縁膜を形成することができる。

(第6の実施の形態) 図22(a)、(b)は、本発明の第6の実施の形態に係る半導体装置及びその製造方法を示す断面図である。

【0058】図20及び図21に示す第5の実施の形態と異なるところは、第5の実施の形態の窒素ガスの代わりにアンモニアを用いていることである。成膜ガスとしてHMD SO+CH<sub>4</sub>+NH<sub>3</sub>を用い、使用する成膜ガスを構成する各ガスのチャンバ1内への導入のタイミングを図2(b)に示す。まず、図22(a)に示すように、下地絶縁膜22上に銅配線23を形成する。続いて、HMD SOと、NH<sub>3</sub>ガスと、ハイドロカーボンを有するガスとしてのCH<sub>4</sub>とを図1に示すプラズマ成膜装置101のチャンバ1内に導入し、プラズマCVD法により銅配線23上にバリア絶縁膜31を形成する。この状態を図22(b)に示す。

【0059】即ち、HMD SOを流量50sccmで、NH<sub>3</sub>ガスを流量100sccmで、CH<sub>4</sub>を流量100sccmで図1に示すプラズマ成膜装置のチャンバ1内に導入し、チャンバ内のガス圧力を1Torrに保持する。続いて、平行平板型の対向電極のうち、基板を保持する下部電極3に380kHzの交流電力100Wを印加するとともに、この下部電極3に対向する上部電極2にも周波数13.54MHzの高周波電力50Wを印加する。これによ

り、成膜ガスはプラズマ化されるので、この状態を5秒間保持することにより、銅配線23を被覆して膜厚50nmのバリア絶縁膜31を形成する。

【0060】次に、成膜されたバリア絶縁膜の性質について調査した結果について説明する。図7は、上記調査に用いた試料の構造を示す断面図である。調査に用いた試料のバリア絶縁膜33を上記のバリア絶縁膜31と同様にして作成する。この場合、バリア絶縁膜33に接触させる電極面積0.0230cm<sup>2</sup>を有する水銀プローブ34をバリア絶縁膜33表面に接触させる。

【0061】比誘電率を測定する場合は、第1の実施の形態と同じようにした。比誘電率は4.0台であり、別の調査によれば、リーク電流は印加電界が1MV/cmのとき、10<sup>-10</sup>A/cm<sup>2</sup>台であった。以上のように、この発明の第6の実施の形態によれば、第5の実施の形態と異なり、シロキサン結合を有するアルキル化合物と、ハイドロカーボン(CH<sub>4</sub>)と、NH<sub>3</sub>とからなる成膜ガスを用い、さらに、平行平板型の対向電極のうち、基板を保持する下部電極3のほかに、この下部電極3に対向する上部電極2にも高周波電力を印加している。これにより、緻密で、かつ誘電率の低い絶縁膜を形成することが出来るため、バリア絶縁膜31を含む層間絶縁膜25全体の誘電率を低減するとともに、銅の拡散をより完全に防止してリーク電流を低減することができる。

【0062】以上、実施の形態によりこの発明を詳細に説明したが、この発明の範囲は上記実施の形態に具体的に示した例に限られるものではなく、この発明の要旨を逸脱しない範囲の上記実施の形態の変更はこの発明の範囲に含まれる。例えば、第1の実施の形態では、シロキサン結合を有するアルキル化合物としてヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)を用いているが、上記した他のシリコン化合物、例えばオクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)又はテトラメチルシクロテトラシロキサン(TMCTS)を用いることも可能である。

【0063】また、第1の実施の形態では、酸素含有ガスを用いていないが、一酸化窒素(N<sub>2</sub>O)、水(H<sub>2</sub>O)又は二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の何れか一を用いてもよい。このような酸素含有ガスは酸素量が少ないので、バリア絶縁膜24を形成するときに、下部配線23が酸化するのを抑制することができる。さらに、第1及び第2の実施の形態では、ハイドロカーボンを有するガスとしてメタン(CH<sub>4</sub>)を用いているが、アセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)、エチレン(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、或いはエタン(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)を用いてもよい。

【0064】また、第2の実施の形態では、HMDSO+CH<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>からなる成膜ガスを用いているが、上記成膜ガスからCH<sub>4</sub>を除いたガスからなる成膜ガスを用いてもよいし、上記成膜ガスにN<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O又はCO<sub>2</sub>のうち何れか一の酸素含有ガスを加えたガスからなる成膜ガスを用いてもよい。さらに、上記実施の形態のシロキ

サン結合を有するアルキル化合物を用いずに、その代わりにメチルシランを用いることもできる。成膜ガスを構成する必要なガスの組み合わせは図3に示す通りである。

【0065】この場合、メチルシランとして、モノメチルシラン(SiH<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>))、ジメチルシラン(SiH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、トリメチルシラン(SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)、又はテトラメチルシラン(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)のうち何れか一を用い得る。

【0066】

10 【発明の効果】以上のように、本発明によれば、銅配線を被覆する絶縁膜を、シロキサン結合を有するアルキル化合物と、窒素(N<sub>2</sub>)又はアンモニア(NH<sub>3</sub>)のうちの何れか一とを少なくとも含む成膜ガスをプラズマ化し、反応させて形成している。又は、メチルシランと、N<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O又はCO<sub>2</sub>のうち何れか一の酸素含有ガスと、窒素(N<sub>2</sub>)又はアンモニア(NH<sub>3</sub>)のうちの何れか一とを少なくとも含む成膜ガスをプラズマ化し、反応させて形成している。

【0067】成膜ガスは窒素(N<sub>2</sub>)又はアンモニア

20 (NH<sub>3</sub>)のうちの何れか一を含んでいるため、いずれの方法でも成膜は主としてSi-C又はCH<sub>3</sub>を含むとともに、窒素をも含む。従って、シリコン窒化膜に近い緻密性を有し、且つシリコン窒化膜と比較して低誘電率を有する絶縁膜を形成することができる。従って、層間絶縁膜を多層から構成し、上記のようにして形成された絶縁膜を銅配線と接するバリア絶縁膜として用いることにより、銅配線から層間絶縁膜への銅の拡散を防止して層間絶縁膜を挟む銅配線の間のリーク電流を低減することができるとともに、他の層に上記バリア絶縁膜よりも更に低い誘電率を有する絶縁膜を用いることにより、リーク電流を低減し、かつ層間絶縁膜全体の誘電率を低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態である半導体装置の製造方法に用いられるプラズマ成膜装置の構成を示す側面図である。

【図2】本発明の第1の実施の形態である半導体装置の製造方法に用いられるシロキサン系の成膜ガスのプラズマ成膜装置のチャンバ内への導入について示すタイミングチャートである。

【図3】本発明の第1の実施の形態である半導体装置の製造方法に用いられるメチルシラン系の成膜ガスのプラズマ成膜装置のチャンバ内への導入について示すタイミングチャートである。

【図4】本発明の第2の実施の形態である低誘電率絶縁膜の比誘電率及び屈折率の特性を示すグラフである。

【図5】本発明の第2の実施の形態である低誘電率絶縁膜のリーク電流の特性を示すグラフである。

【図6】本発明の第3の実施の形態である低誘電率絶縁膜の比誘電率及び屈折率の特性を示すグラフである。

【図 7】本発明の第 3 の実施の形態である低誘電率絶縁膜のリーク電流の特性を示すグラフである。

【図 8】本発明の第 3 の実施の形態において、ハイドロカーボンガスを用いない場合の、低誘電率絶縁膜の比誘電率及び屈折率の特性を示すグラフである。

【図 9】本発明の第 3 の実施の形態において、ハイドロカーボンガスを用いない場合の、成膜直後とアニール後のそれぞれの場合の低誘電率絶縁膜のリーク電流の特性を示すグラフである。

【図 10】本発明の第 3 の実施の形態において、ハイドロカーボンガスを用いない場合の、アニール後の低誘電率絶縁膜への銅の拡散状況の調査結果を示すグラフである。

【図 11】本発明の第 4 の実施の形態である低誘電率絶縁膜の比誘電率及び屈折率の特性を示すグラフである。

【図 12】図 12 (a) は、本発明の第 4 の実施の形態である低誘電率絶縁膜の成膜直後のリーク電流の特性を示すグラフであり、図 12 (b) は、本発明の第 4 の実施の形態である低誘電率絶縁膜のアニール後のリーク電流の特性を示すグラフである。

【図 13】本発明の第 4 の実施の形態である低誘電率絶縁膜への銅の拡散状況の調査結果を示すグラフである。

【図 14】本発明の第 4 の実施の形態において、 $N_2O$ 流量を 1200 ~ 1600 sccm の間で変化させた場合の、低誘電率絶縁膜の比誘電率及び屈折率の特性を示すグラフである。

【図 15】本発明の第 4 の実施の形態において、 $N_2O$ 流量を 1200 ~ 1600 sccm の間で変化させた場合の、成膜直後とアニール後のそれぞれの場合のリーク電流の特性を示すグラフである。

【図 16】本発明の第 4 の実施の形態において、成膜ガスに  $NH_3$  を添加した場合の、低誘電率膜の比誘電率及び屈折率の特性を示すグラフである。

【図 17】本発明の第 4 の実施の形態において、成膜ガスに  $NH_3$  を添加した場合の、低誘電率膜のリーク電流の特性を示すグラフである。

【図 18】本発明の第 4 の実施の形態において、成膜ガスに  $NH_3$  を添加した場合の、低誘電率膜への銅の拡散状況の調査結果を示すグラフである。

【図 19】本発明の第 2 乃至第 4 の実施の形態であるバ

リア絶縁膜の特性調査に用いた試料の構成を示す断面図である。

【図 20】(a) ~ (d) は本発明の第 5 の実施の形態である半導体装置及びその製造方法について示す断面図 (その 1) である。

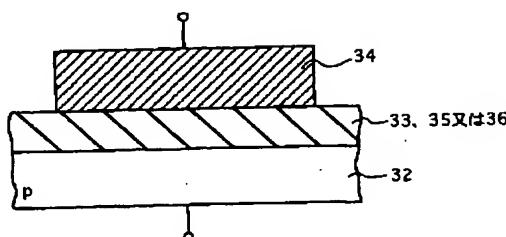
【図 21】(a)、(b) は本発明の第 5 の実施の形態である半導体装置及びその製造方法について示す断面図 (その 2) である。

【図 22】(a)、(b) は本発明の第 6 の実施の形態である半導体装置及びその製造方法について示す断面図である。

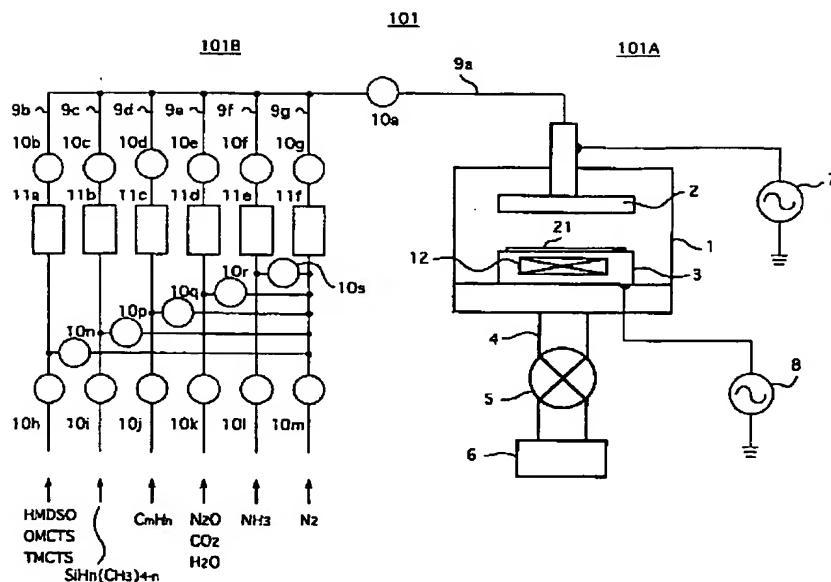
#### 【符号の説明】

1	チャンバ
2	上部電極
3	下部電極
4	排気配管
5	バルブ
6	排気装置
7	高周波電力供給電源 (RF 電源)
8	低周波電力供給電源
9 a	配管
9 b ~ 9 g	分岐配管
10 a ~ 10 n, 10 p ~ 10 s	開閉手段
11 a ~ 11 f	流量調整手段
12	ヒータ
21	被成膜基板
22	下地絶縁膜
23	銅配線 (下部配線)
24, 31	バリア絶縁膜
30	25 層間絶縁膜
26	フォトレジスト膜
27	ピアホール
28	上部配線
32	シリコン基板
33, 35, 36	シリコン含有絶縁膜
34	34 水銀プローブ (電極)
101	成膜装置
101 A	成膜部
101 B	成膜ガス供給部

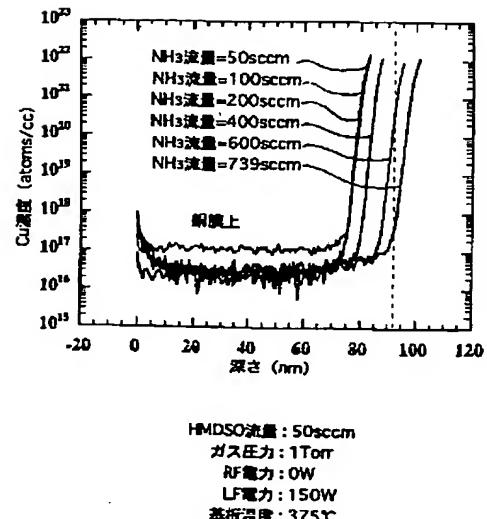
【図 19】



【図 1】



【図 10】



【図 3】

(a)

① シロキサン結合有する  
アルキル化合物

②  $\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$

③  $\text{C}_m\text{H}_n$

④ 酸素含有ガス

⑤  $\text{NH}_3$  又は  $\text{N}_2$

(b)

① シロキサン結合有する  
アルキル化合物

②  $\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$

③  $\text{C}_m\text{H}_n$

④ 酸素含有ガス

⑤  $\text{NH}_3$  又は  $\text{N}_2$

【図2】

(a)

シロキサン結合有する  
① アルキル化合物

②  $\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$

③  $\text{C}_m\text{H}_n$

④ 酸素含有ガス

⑤  $\text{NH}_3$  又は  $\text{N}_2$

(b)

シロキサン結合有する  
① アルキル化合物

②  $\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$

③  $\text{C}_m\text{H}_n$

④ 酸素含有ガス

⑤  $\text{NH}_3$  又は  $\text{N}_2$

(c)

シロキサン結合有する  
① アルキル化合物

②  $\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$

③  $\text{C}_m\text{H}_n$

④ 酸素含有ガス

⑤  $\text{NH}_3$  又は  $\text{N}_2$

(d)

シロキサン結合有する  
① アルキル化合物

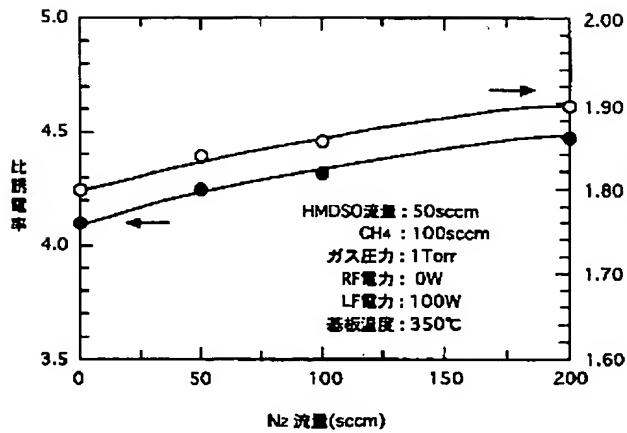
②  $\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$

③  $\text{C}_m\text{H}_n$

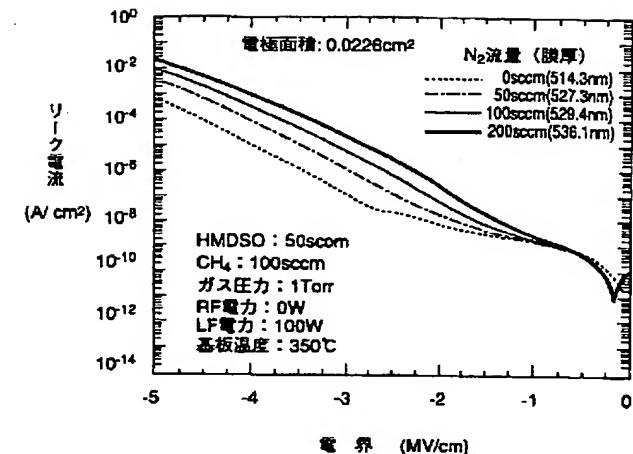
④ 酸素含有ガス

⑤  $\text{NH}_3$  又は  $\text{N}_2$

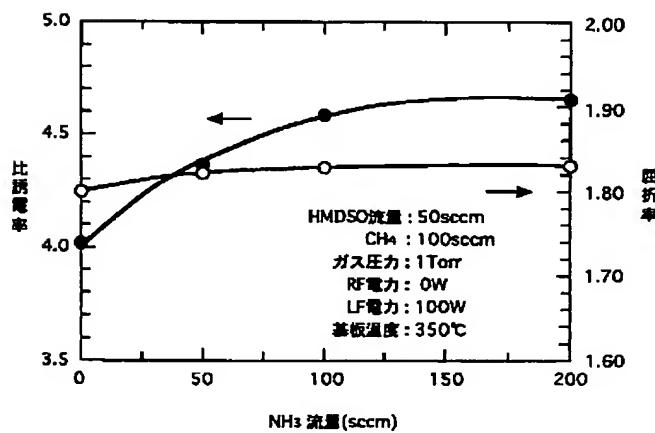
【図 4】



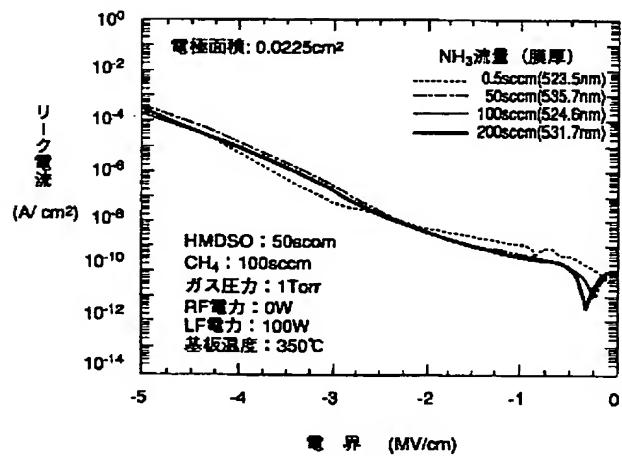
【図 5】



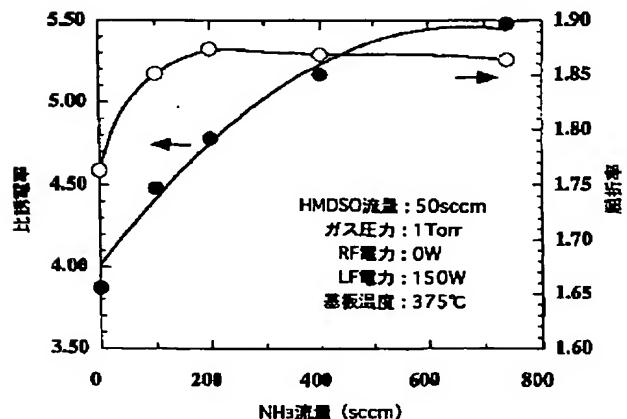
【図 6】



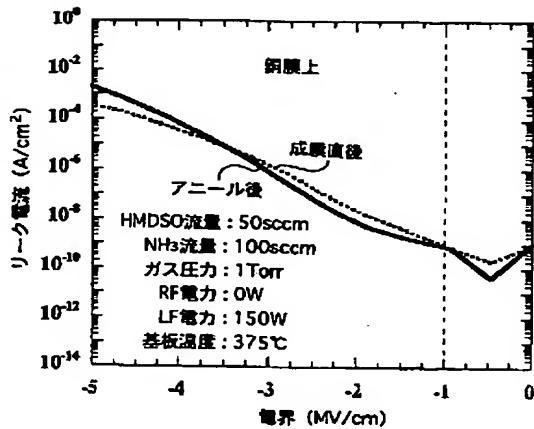
【図 7】



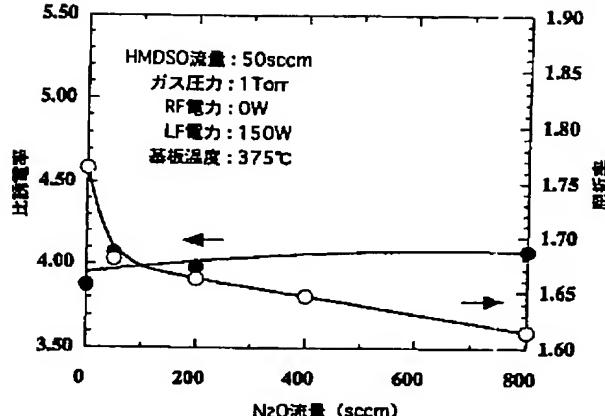
【図 8】



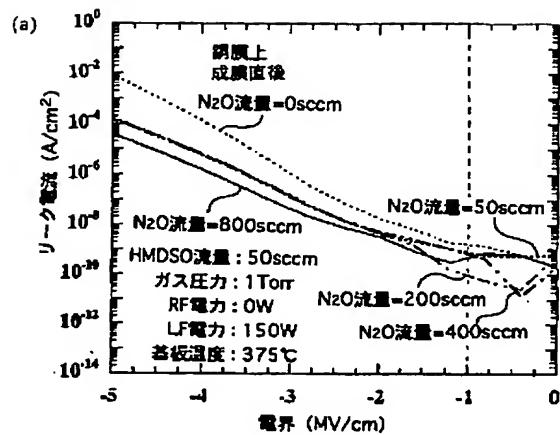
【図 9】



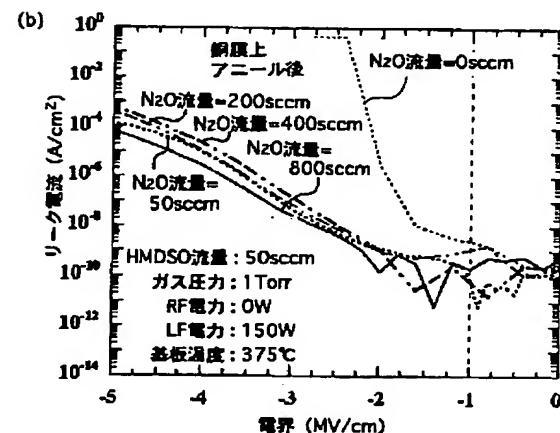
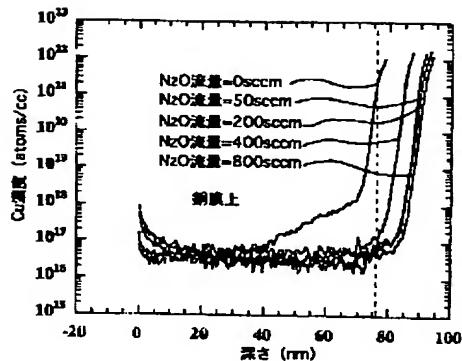
【図 1 1】



【図 1 2】

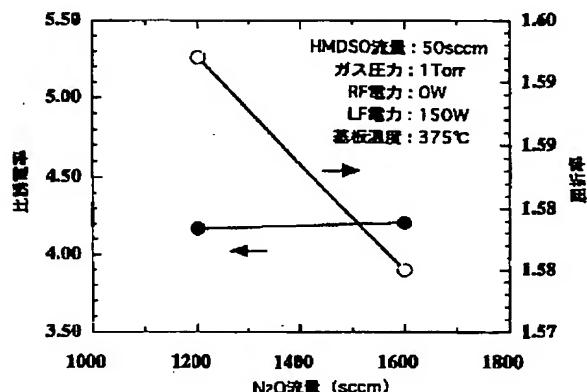


【図 1 3】

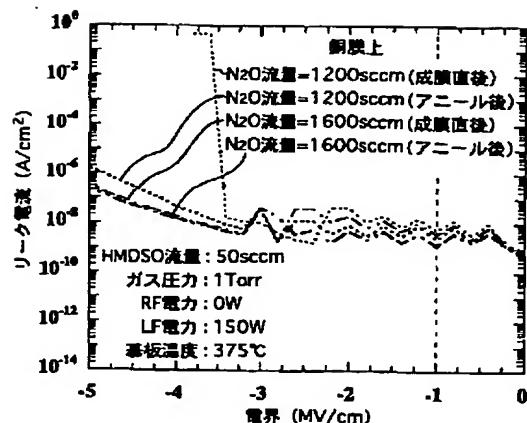


【図 1 4】

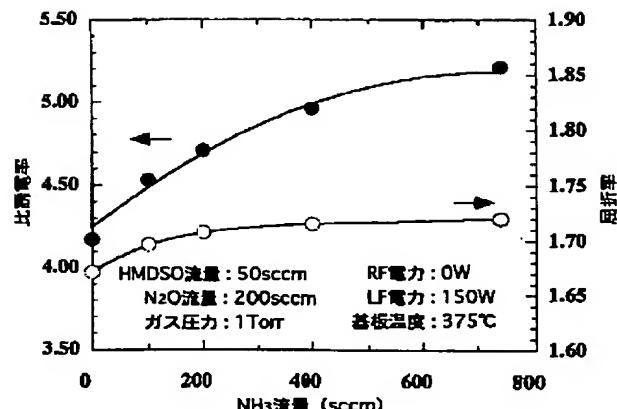
HMDSO流量: 50sccm  
ガス圧力: 1Torr  
RF電力: 0W  
LF電力: 150W  
基板温度: 375°C



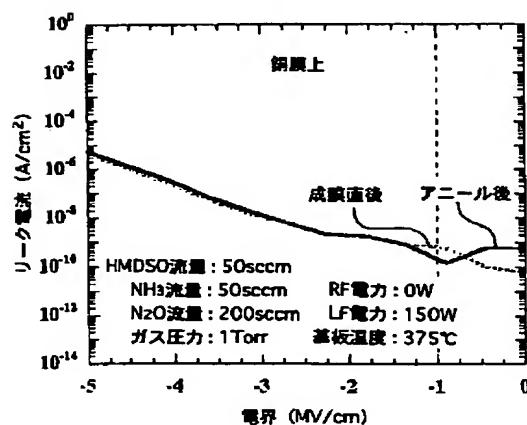
【図 15】



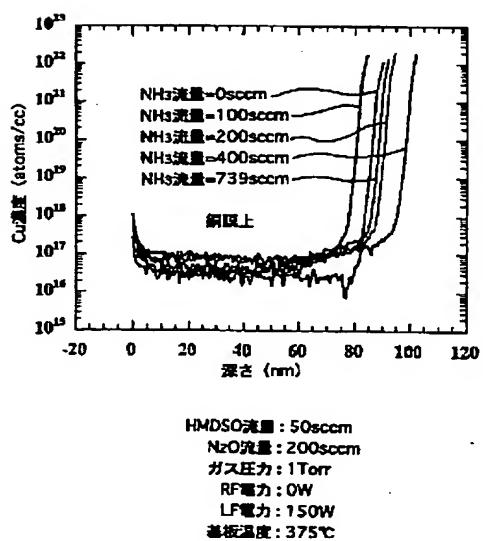
【図 16】



【図 17】



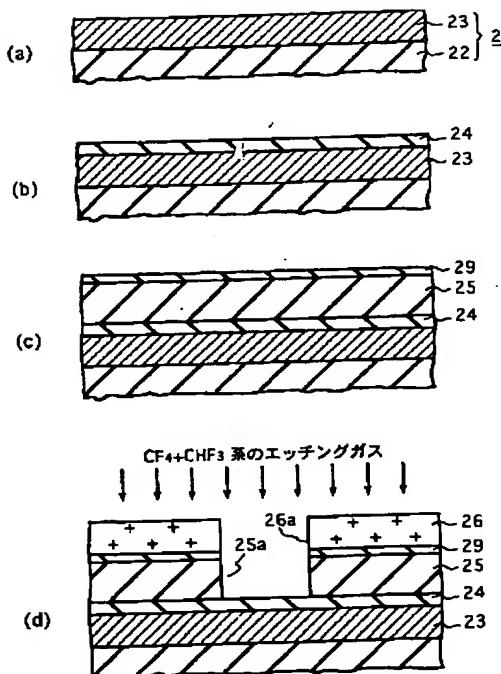
【図 18】



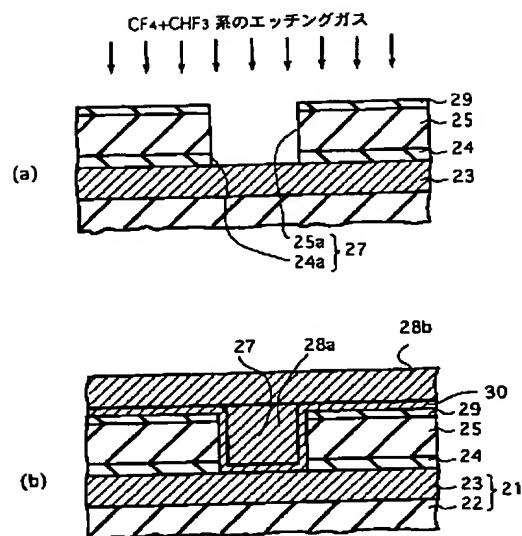
【図 22】



【図 20】



【図 21】



## フロントページの続き

(72) 発明者 大平 浩一  
東京都港区港南 2-13-29 株式会社半導  
体プロセス研究所内

(72) 発明者 前田 和夫  
東京都港区港南 2-13-29 株式会社半導  
体プロセス研究所内

(72) 発明者 鈴木 智美  
東京都港区三田 3-11-28 キヤノン販売  
株式会社内

(72) 発明者 猪鹿倉 博志  
東京都港区三田 3-11-28 キヤノン販売  
株式会社内

(72) 発明者 山本 陽一  
東京都港区三田 3-11-28 キヤノン販売  
株式会社内

F ターム(参考) 4K030 AA06 AA09 AA13 AA14 AA18  
BA27 BA29 BA38 CA04 FA03  
LA02 LA15  
5F033 HH08 HH11 JJ11 JJ32 KK11  
KK32 MM13 PP15 QQ09 QQ10  
QQ13 QQ21 QQ25 QQ37 QQ94  
RR01 RR04 RR29 SS01 SS13  
SS15 TT01 WW00 XX28  
5F045 AA08 AC08 AC12 AC15 AD07  
AE21 BB16 CB05 DC63 DP03  
EH14 EH20  
5F058 BA20 BD02 BD10 BD13 BD16  
BF07 BF23 BF26 BF27 BF30  
BF37 BF39 BG01 BJ02